

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-094579

(43)Date of publication of application : 05.04.1990

(51)Int.Cl.

H01L 41/187

C04B 35/00

C04B 35/46

H04R 17/00

(21)Application number : 63-244127

(71)Applicant : HITACHI LTD  
HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 30.09.1988

(72)Inventor : MASUZAWA YUTAKA  
SADAMURA SHIGERU  
TAKEUCHI HIROYUKI  
ITO YUKIO  
NAKATANI CHITOSE

## (54) ELECTROSTRICTIVE PORCELAIN COMPOSITION FOR ULTRASONIC VIBRATOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a composite electrostrictive material made of electrostrictive porcelain composition and polymer substance and having high performance and an ultrasonic vibrator and an ultrasonic probe to be controlled at its electroacoustic conversion efficiency according to a bias electric field intensity by holding powder of specific porcelain composition in sheetlike polymer or vertically burying many fine columnar porcelains of the composition in the sheet face of the polymer.

**CONSTITUTION:** The composition of an electrostrictive porcelain for an ultrasonic vibrator is generated by a general formula  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ , where  $0.05 \leq x \leq 0.12$ . For example, as the starting material of the composition, lead oxide (PbO), niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), magnesium oxide (MgO) and titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) is employed, they are weights in predetermined composition, and wet mixed with acetone in a ball mill. In the composition, the composition in which thickness vibration electromechanical coupling coefficient  $k_t$  is 0.30 or more in a bias electric field of 400V/mm at a temperature range of 15-40° C and the remainder of the  $k_t$  becomes less than 0.1 at the time of removal of the bias electric field can be selected. Accordingly, the composition in which electromechanical coupling coefficient equivalent to that of a conventional PZT piezoelectric vibrator can be induced in an ambient temperature available environment is obtained.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-94579

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月5日

H 01 L 41/187  
C 04 B 35/00

J

8924-4G  
7342-5F

H 01 L 41/18 1 0 1 C※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 超音波振動子用電歪磁器組成物

⑯ 特 願 昭63-244127

⑰ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑱ 発 明 者 鱒 澤 裕 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 定 村 茂 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

⑳ 発 明 者 竹 内 裕 之 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

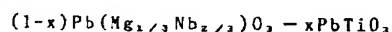
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

超音波振動子用電歪磁器組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式



で示され、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ を満足する組成物から成ることを特徴とする超音波振動子用電歪磁器組成物。

2. 前記一般式において、 $0.08 \leq x \leq 0.10$ を満足する組成物から成ることを特徴とする請求項1記載の超音波振動子用電歪磁器組成物。

3. 請求項1または請求項2に記載の電歪磁器組成物と高分子物質が複合されて成る事を特徴とする複合電歪材料。

4. 請求項1または請求項2に記載の電歪磁器組成物またはもしくは請求項3に記載の複合電歪材料を振動体とする電歪振動子。

5. 請求項4記載の超音波振動子あるいはその配列を電気音響変換部に用いたことを特徴とする

超音波探触子。

6. 請求項5記載の超音波探触子を超音波送受器に用いたことを特徴とする超音波診断装置あるいは超音波撮像装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はマグネシウム・ニオブ酸鉛を主成分とする電歪振動子用磁器材料に関し、特に複合電歪振動子材料ならびに超音波振動子ならびに該振動子を用いた超音波探触子に関する。

〔従来の技術〕

従来、超音波診断装置などに用いる超音波探触子の電気音響変換部には、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)系の磁器振動子あるいはその複合化したものが広く用いられている。PZT系磁器では、強誘電性を示す上限温度が室温よりも十分高く、また抗電界も大きいため、分極処理後の残留分極が安定に保持される。従来の超音波探触子では、この性質を利用して安定な電気音響変換効率を得ている。

しかし、超音波診断装置に対する高性能化の要求に伴い、特開昭62-84697号公報記載のように、超音波探触子の電気音響変換部の変換特性を外部から制御できることが望ましい場合もでてきた。例えば従来の電子走査型リニア探触子では、各短冊状要素の配列方向（長軸方向）に対して垂直方向（短軸方向）の口径及び焦点は音響レンズを用いて固定になっているため、超音波ビームの短軸方向の分解能が深度によっては不十分になる欠点がある。この場合各振動要素内の電気音響変換効率に重み分布をつけ、外部から制御できれば、この問題を解決できる。しかし従来のPZT系圧電磁器からなる振動子では、分極処理時に変換効率が固定されているために外部より制御することは困難である。

そこでこの問題を解決するため、圧電振動子のかわりに、バイアス電界のもとでのみ圧電性が誘起される電歪材料を振動子として用いる方法が上記公報で開示されている。この方法でバイアス電界により電気音響変換効率に重み付けをする場合、

有する材料は知られていなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は上記実情に鑑み、15℃から40℃の間の温度において、400V/mmのバイアス電界下で厚み振動電気機械結合係数 $k_t$ が0.30以上を有しかつ、バイアス電界除去時に $k_t$ の残留が0.1未満の超音波振動子用電歪磁器組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は25℃から40℃の温度範囲において400V/mmのバイアス電界下で厚み振動電気機械結合係数 $k_t$ が0.35以上を有しかつバイアス電界除去時に $k_t$ の残留が0.1未満である超音波振動子用電歪磁器組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記目的を満たした高性能な電歪磁器組成物と高分子物質からなる複合電歪材料を提供することにある。

本発明の他の目的はバイアス電界強度により電気音響変換効率を制御できる超音波振動子を提供することにある。

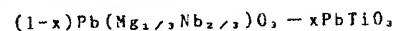
厚み振動子の厚さと駆動回路を設計する上で困難無く実現しうる電圧の制約からバイアス電界は400V/mm以下にしなければならない。従ってこの電界強度により従来のPZT系圧電磁器圧電材料に匹敵する電気音響変換効率が誘起されることが求められる。また、振動子を駆動した場合の発熱を考慮し室温から40℃程度までの間で高い温度安定性が要求される。

従来、電歪材料としては、マグネシウム・ニオブ酸鉛 $[Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3]$ 系を始め多くの化合物が知られている。例えばマグネシウム・ニオブ酸鉛-チタン酸鉛系固溶体については、フェロエレクトリクス、41(1982年)第117頁から第132頁(Ferroelectrics, 41, (1982) pp. 117-132)に記載のように、電界強度に対応した歪による変位を利用した精密位置決め用アクチュエータに用いる観点から研究されている。しかし、これらの電歪材料を振動子用として検討された例はあまり無く、低いバイアス電界のもとで高い電気音響変換効率を持ち、さらに、高い温度安定性を

本発明の他の目的はバイアス電界強度により外部より電気音響変換効率を制御できる超音波探触子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、超音波振動子用電歪磁器の組成を一般式



において、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ としたものである。

上記他の目的を達成するために超音波振動子用電歪磁器の組成を上記一般式において、 $0.08 \leq x \leq 0.10$ としたものである。

上記他の目的を達成するために上記一般式において、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ または $0.08 \leq x \leq 0.10$ で表される磁器組成物の粉体をシート状高分子中に保持させるか、該組成物の微小な柱状磁器の多数をシート状高分子のシート面に垂直に埋め込んだ構造としたものである。

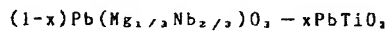
上記他の目的を達成するために上記一般式において、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ または $0.08 \leq x$

$\leq 0.10$ で表される磁器組成物あるいはその複合材料を目的の振動姿態に合わせて加工し振動子としたものである。

上記他の目的を達成するために上記一般式において、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ または $0.08 \leq x \leq 0.10$ で表される磁器組成物あるいはその複合材料を超音波探触子の電気音響変換部に用いたものである。

#### 〔作用〕

##### 一般式



において、 $0.05 \leq x \leq 0.12$ の組成範囲の磁器組成物では15℃から40℃の間の温度領域において、400V/mmのバイアス電界下で厚み振動電気機械結合係数 $k_t$ が0.30以上を有しかつ、バイアス電界除去時に $k_t$ の残留が0.1未満になる組成を選ぶことができる。従って常温の使用環境で従来のPZT系圧電振動子に匹敵する電気機械結合係数を誘起できる電歪磁器組成物を提供できる。

また、上記電歪磁器組成物あるいは複合電歪材料を用いることにより、電気音響変換部の各振動要素内の電気音響変換効率重み分布を付け、外部より制御できる超音波探触子を実現できる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。

磁器組成物の出発原料として酸化鉛(PbO)、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化マグネシウム(MgO)、及び酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を使用し、表1のそれぞれの組成になるように秤量した。それぞれをボールミル中でアセトンにより湿式混合したのち、乾燥後らいかいした。これを円筒形に成型した後、800℃から850℃で仮焼した。仮焼体を粉碎後、ボールミル中で湿式混合した後、乾燥して得られた粉体にバインダーとして少量の水を加え、450kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mmの円筒形に成型した。この成形体を1200℃から1270℃で焼結した後に切断、研磨して、それぞれ厚さが0.35mmの円板にした。円板の両面に金の蒸着膜を形成した後、インピーダンスの周波数特性より厚み振

動のそれぞれ電気機械結合係数を求めた。15℃、25℃、40℃において各組成の試料に400V/mmの電界を印加したのちバイアス電界をかけずに測定して求めた $k_t$ の値を表1に示した。また400V/mmのバイアス電界のもとでの $k_t$ の温度変化を、チタン酸鉛が5から15モル%の組成について第1図に示した。

また上記組成範囲の磁器組成物を複合材料化することにより、可撓性に富み振動子の設計の自由度が増す。例えば超音波探触子を構成する際、振動子を凹面状に形成すれば音響レンズが省略できる。また、磁器組成物単板に比べ音響インピーダンスが下がり、音響整合がとりやすくなる。また、機械的共振のQ値が下がることにより、送受信におけるパルス幅が短くなるため分解能が向上する。さらに、磁器組成物の体積分率の減少により静電容量が減り、駆動時のインピーダンス整合がとりやすくなる。

表 1

Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> mol %	PbTiO <sub>3</sub> mol %	厚み振動電気機械結合係数 $k_t$		
		15℃	25℃	40℃
100	0	0	0	0
95	5	0	0	0
92	8	0	0	0
91	9	0	0	0
90	10	0.259	0.03	0
89	11	0.357	0.187	0
88	12	0.394	0.267	0.08
85	15	0.488	0.484	0.402

動のそれぞれ電気機械結合係数を求めた。15℃、25℃、40℃において各組成の試料に400V/mmの電界を印加したのちバイアス電界をかけずに測定して求めた $k_t$ の値を表1に示した。また400V/mmのバイアス電界のもとでの $k_t$ の温度変化を、チタン酸鉛が5から15モル%の組成について第1図に示した。

第1図に示したように、チタン酸鉛が5から12モル%の組成においては、10℃から40℃の適切な温度において、400V/mmのバイアス電界のもとで $k_t$ が0.30以上になった。また、表1に示すようにチタン酸鉛の量が増えるに従い $k_t$ の残留が0.1未満になる下限の温度が上昇した。例えば、10モル%では $k_t$ の残留が0.1未満になる温度は25℃であり、12モル%では40℃である。このことから、40℃までの温度で $k_t$ の残留を0.1未満にできる組成はチタン酸鉛12モル%までであると言える。よって、この組成範囲で15℃から40℃の間の温度で400V/mmのバイアス電界により $k_t$ が0.30以上になり $k_t$ の残留が0.1未満となる組成を選べることが判る。0から400V/mmのバイアス電界で、例えば40℃に対してはチタン酸鉛が12モル%の組成で $k_t$ を0.03から0.48まで、25℃では10モル%の組成で、0.03から0.48、15℃では9モル%の組成で0から0.46の範囲で制御することができる。

第2図、第3図のように作製された複合電歪材料により作られた振動子は、同じ厚さの磁器振動子に比べて電気機械結合係数が向上する。例えば、チタン酸鉛10%の組成で第2図の分割された柱の幅が0.18mmの正方形で高さが0.35mmの複合材と、同じ外形の磁器単板の振動子について、30℃、400V/mmのバイアス電界のもとで $k_t$ を比較すると、複合材の方が0.03だけ大きくなった。また、機械的共振のQ値は20以下になり、超音波送受の際のパルス幅を短くすることができた。また、可撓性に富むため振動子を曲面上に形成することができた。また、複合材の中に含まれる磁器組成物の体積分率を下げる事により誘電率を下げ、電気回路の整合を取りやすくなることができた。これらの特長を備えた複合電歪材料は本発明の組成範囲内のいずれの電歪磁器組成物を用いた場合でも実現することは言うまでもない。本発明の電歪磁器組成物の提供により音響的特性に優れ、実用に耐える複合電歪材料が提供された。

次に、超音波振動子として駆動した場合の発熱による温度上昇に起因する特性変化を見込み、

25℃から40℃の温度範囲で $k_t$ が0.35以上を保ち、また $k_t$ の残留が0.1未満の組成を検討すると、チタン酸鉛が8から10モル%の組成範囲であることが判る。この組成範囲の磁器組成物を用いれば室温から発熱した温度までの温度範囲で高い電気機械結合係数を保持する超音波振動子の実現できる。

つぎに、複合電歪材料の実施例を示す。本発明の組成の磁器を平行度及び平面度の良い板状に加工し同じく平行度及び平面度の良い台にワックスなどで仮接着する。つぎに第2図に示すように、電歪材厚みの半分程度まで縦横に溝を形成したものの21にポリウレタン、シリコンゴムなどの樹脂22を充填する。次にこれを台より取外し、第3図に示すように、31面から32面まで研磨して複合材料を作製した。また、複合材料は第4図に示すように、磁器組成物の粉体41を高分子物質により保持してシート状に加工したものでも良い。

つぎに本発明による電歪磁器組成物あるいはその複合材料を約5MHzの超音波探触子に用いた場合の実施例を示す。本発明の組成範囲においてチタン酸鉛が9モル%のものは15℃の低温から40℃までの広い温度範囲にわたって厚み振動電気機械結合係数が400V/mmのバイアス電界で0.35以上あり、また圧電性の残留が無いので、この組成を用いて探触子を作成した。16mm×60mm、0.4mm厚の矩形板51の一方の面に第5図に示したように長軸方向に沿って4mm、8mm、4mmの幅に三分割されたアース電極52、53、54を形成し、さらに他方の面には信号電極配列55を形成した。第6図に示すようにこの矩形板51の信号電極配列55の面を背面制動材61に接着し信号電極端子群62を設けた。51の反対側にはアース電極端子63を設けた後その上部に2層の音響整合層64と音響レンズ65を接着した。第6図ではこれらの構成が判りやすいように切り口を付けて示してある。

このように構成した電子走査型リニア探触子で

は、信号電極とアース電極の間にバイアス電界が印加されている時のみ、それぞれの電極が対向している部分が圧電活性になる。例えばアース電極53のみを用い、信号電極に直流バイアス150Vをかけたパルス電界を印加することにより、短軸方向には主としてアース電極53の幅8mmに相当する部分のみで超音波の送受信ができる。また同様にアース電極52、53、54の全てを用いることにより短軸方向の幅16mmに相当する部分から超音波パルスが放射される。すなわち、使用するアース電極を選択することにより実効的に短軸方向の口径を変化させることができる。同一の固定された音響レンズを用いても振動子の口径が小さい場合には超音波ビームは探触子に近いところで収束し、口径が大きい場合には遠い所で収束する。したがって、短軸方向の口径を2段にして超音波送受を行い、超音波ビームの短軸方向での収束領域を広げ、距離方向の分解能を向上することができる。本実施例の場合100R程度の音響レンズを用いて水中での超音波ビームの収束を調

測したところ、8mmの小口径では距離3から5cmの範囲、16mmの大口径では、5から10cmの範囲で最も超音波ビームの幅が狭くなった。これにより、深さ3cmから10cmの広範囲にわたって短軸方向の超音波ビームを収束させ、分解能を向上させることができた。

また、電気的な送受信の観点から見ると、8mmの小口径で超音波の送受信をしている間、外側の電極52、54と信号電極配列55の間には、殆ど圧電性が無いので、超音波の受信による信号電圧の発生が少なく、振動子51を通常の圧電体で構成した場合と比較してクロストークを減少させることができる。実際にPZT系圧電体で同一構成にした場合と比較したところ、大幅にクロストークが減少したことが確認された。

次に上記の超音波探触子を複合電歪材料で構成した場合の実施例を示す。矩形の複合電歪材に51と同様の電極を形成した振動要素72を第7図に示すように短軸方向を凹面に形成した背面制動材71上に接着した。このものの上に音響整合層

73を接着して第6図と同様の電極端子を形成した。複合電歪材料を振動子として用いたため、短軸方向の形状を100R程度の凹面とすることができた。そのため音響レンズを省くことができ、超音波の送受信における減衰を大きく減らすことができた。また、複合電歪材の音響インピーダンスは磁器組成物に比べ小さいので音響的整合がとりやすくなった。

最後に超音波探触子の電気音響変換部を磁器組成物単板による振動要素で構成した場合と、複合材料による振動要素で構成した場合とで、超音波の受信感度を比較したところ複合材によった構成の方が高感度になった。

超音波探触子に関しての本実施例は電歪磁器組成物にチタン酸鉛が9モル%のものをを用いたが、この組成に限らず本発明に記載の範囲内の他の組成を用いても上記の探触子を実現できるのは言うまでもない。また、本実施例に示した構成以外の構成でバイアス駆動により外部から電気音響変換効率に重み付け及び分布を付ける制御手段を備え

た超音波振動子あるいは超音波探触子にも本発明の組成範囲における磁器組成物が適用できるのは勿論である。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 系固溶体の組成を選ぶことによって、低バイアス電界により高い電気機械結合係数が誘起されかつ制御できる超音波振動子用磁器組成物が得られる。

また、本発明の磁器組成物を複合材料化することにより、可撓性、音響特性、電気機械結合係数、電気音響変換効率の優れた超音波振動子用材料が得られる。

また、超音波探触子の電気音響変換部に上記の電歪磁器組成物あるいはその複合材料を振動要素として用いることにより、超音波ビームの指向性を外部からバイアス電界により制御できるので分解能が向上して超音波撮像装置または超音波診断装置の高性能化が図れる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における磁器組成物の

電気機械結合係数  $k_t$  の温度特性を説明する図、第2図は複合材料の作製法を説明する図、第3図は第2図の側面図、第4図は複合材の他の製法における断面図、第5図は電歪材料を用いた超音波振動子の一例を示す図、第6図は第5図の振動子を用いた超音波探触子の構造を表す図、第7図は複合電歪材料を振動子として用いた場合の超音波探触子の構成法の一例を示す図である。

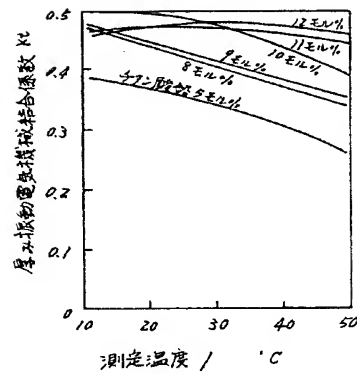
符号の説明

- 21…電歪磁器、22…高分子体、41…磁器組成物粉体、51…電歪磁器単板、52、53、54…アース電極、55…信号電極、61、71…背面制動材、62…振動電極端子、63…アース電極端子、64、73…音響整合層、65…音響レンズ、72…複合電歪振動子。

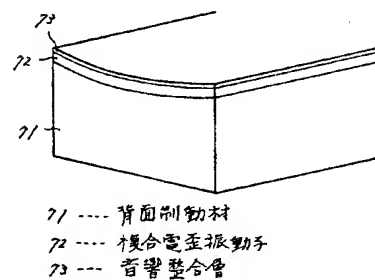
代理人 弁理士 小川勝男



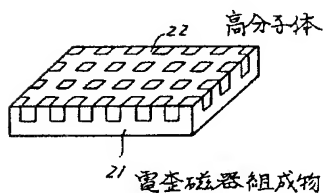
第1図



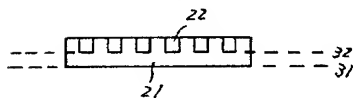
第7図



第2図



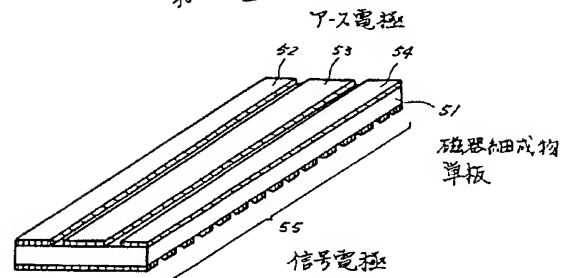
第3図



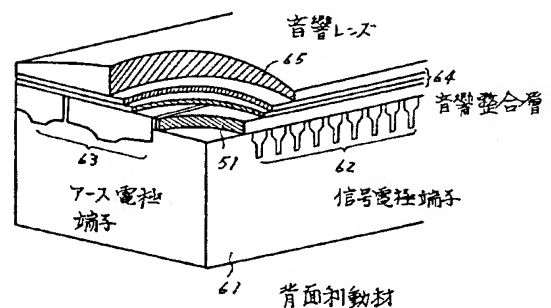
第4図



第5図



第6図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 35/46  
H 04 R 17/00

識別記号

3 3 0 M  
Z

庁内整理番号

7412-4G  
7923-5D

⑦発明者 伊藤 由喜男

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑦発明者 中谷 千歳

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内